

511, 171

PCT/PTC 14 OCT 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/087111 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 9/30, 9/38,
C07C 17/35, 19/08, 211/62, C07F 9/54, C07D 233/58

Helge [DE/DE]; Foehrenkamp 3, 45481 Muelheim/Ruhr
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02744

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. März 2003 (17.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 16 995.0 16. April 2002 (16.04.2002) DE
102 20 547.7 8. Mai 2002 (08.05.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): IGNATYEV, Nikolai
[UA/DE]; Prinzenstrasse 104, 47058 Duisburg (DE).
WEIDEN, Michael [DE/DE]; Langgaesserweg 48, 64285
Darmstadt (DE). WELZ-BIERMANN, Urs [DE/DE];
Rebenstrasse 103, 64646 Heppenheim (DE). HEIDER,
Udo [DE/GB]; 4 Wintwerth Grange, Winchester SO22 4HZ
(GB). SARTORI, Peter [DE/DE]; Zur Ludwigshöhe 28,
86919 Utting (DE). KUCHERYNA, Andriy [UA/DE];
Woerthstrasse 6, 47053 Duisburg (DE). WILLNER,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF MONOHYDRO-PERFLUOROALKANES, BIS(PERFLUO-
ROALKYL)PHOSPHINATES, AND PERFLUOROALKYLPHOSPHONATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MONOHYDRO-PERFLUORALKANEN, BIS(PERFLUORAL-
KYL)PHOSPHINATEN UND PERFLUORALKYLPHOSPHONATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing monohydro-perfluoroalkanes, bis(perfluoroalkyl)phosphinates, and
perfluoroalkylphosphonates, according to which at least one perfluoroalkylphosphorane is treated with at least one base in a suitable
reaction medium.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen,
Bis(perfluoralkyl)phosphinaten und Perfluoralkylphosphonaten das zumindest die Behandlung wenigstens eines Perfluoralkylphos-
phorans mit wenigstens einer Base in einem geeigneten Reaktionsmedium umfasst.

WO 03/087111 A1

Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen, Bis(perfluoralkyl)phosphinaten und Perfluoralkylphosphonaten

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
- 5 Monohydro-Perfluoralkanen, Bis(perfluoralkyl)phosphinaten und Perfluoralkylphosphonaten das zumindest die Behandlung wenigstens eines Perfluoralkylphosphorans mit wenigstens einer Base in einem geeigneten Reaktionsmedium umfaßt.
- 10 Monohydro-Perfluoralkane sind seit langem bekannt und haben breite Anwendung in verschiedenen Bereichen gefunden, u.a. als ozonfreundliche Kühlmittel (WO 01/40400, WO 01/23494, WO01/23491, WO99/36485, WO 98/08913), als Reinigungsmittel (WO01/32323), als Bestandteil von Ätzmitteln für den Bereich der Mikroelektronik
- 15 (US2001/0005637, US 6228775) in Feuerlöschern (WO010/5468, Combust. Flame, 121, Nr. 3 (2000) Seiten 471-487, CN 1218702), als Blähmittel in Schäumen (US6225365, WO01/18098) sowie zur Herstellung polymerer Materialien und potentieller Anästhetika (Anesth. Analg (N.Y.), 79, Nr. 2 (1994), Seiten 245-251, T. Hudlicky et al., J. of Fluorine Chem.,
- 20 59, Nr. 1 (1992), Seiten 9-14).

- Einige dieser Monohydro-Perfluoralkane, wie z.B. Pentafluorethan, werden bereits großtechnisch im Tonnenmaßstab produziert, wobei die Herstellung üblicherweise durch katalytische Hydrofluorierung von chlorierten
- 25 Kohlenwasserstoffen erfolgt (WO01/77048, EP 1052235).
- Nachteilig bei diesen Verfahren ist einerseits die Gefahr, die mit dem Einsatz von Fluorwasserstoff bei relativ hohen Temperaturen verbunden ist. Des weiteren sind besondere Katalysatoren erforderlich, die zuvor durch vergleichsweise aufwendige Verfahren hergestellt werden müssen.
- 30 Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß die Herstellung der chlorierten Kohlenwasserstoffe unter Verwendung von Chlor in

ökologischer Hinsicht bedenklich ist und die Produktionskosten weiter erhöht. Schließlich eignen sich die bekannten Verfahren zur Herstellung von Pentafluorethan nicht ohne weiteres zur Herstellung von längerkettigen Monohydro-Perfluoralkanen, wie z.B. 1-Hydro-nonafluorbutanen.

5

Des weiteren sind einige weitere Verfahren bekannt, gemäß denen die Herstellung von Pentafluorethan unter Verwendung spezieller Fluorierungsmittel, wie beispielsweise BrF_3 (R. A. Devis, J. Org. Chem. 32 (1967), Seite 3478), XeF_2 (JP2000/119201), SF_4 (G. Siegemund, Liebigs Ann. Chem., 1979, Seite 1280, E.R. Bissell, J. of Organic Chem., 29, (1964), Seite 1591), SbF_5 (G.G. Belenkii et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1972, Seiten 983, Chem. Abstr. 77 (1972) 75296, A.F.Ermolov et al., Zh. Org. Khim., 17 (1981), Seite 2239, J. Org. Chem. USSR (Engl. Translation), 17 (1981), Seite 1999, US 2426172), MoF_6 (L.D. Shustov et al., Zh. Obshch. Khim., 53 (1983), Seite 103, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Translation), 53 (1983), Seite 85) und CoF_3 (US6162955), gelingt.

15

Die vorstehend genannten Verfahren haben jedoch keine industrielle Bedeutung erlangt, da sowohl die jeweiligen Ausgangsverbindungen als auch die Fluorierungsmittel selbst sehr teuer sind.

20

Zur Herstellung langkettiger Monohydro-Perfluoralkane sind dagegen nur wenige Verfahren bekannt.

Gemäß einem ersten Verfahren werden die Monohydro-Perfluoralkane durch Decarboxylierung von Salzen perfluorierter Carboxylsäuren (J.D. LaZerte et al., J. Am. Chem. Soc., 75 (1953), Seite 4525; R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1953, Seite 1548) oder entsprechender Ester (E. Bergman, J. Org. Chem., 23, (1958) Seite 476) durch die Behandlung mit starken Basen, wie beispielsweise Natriumethylat, hergestellt.

25

30

Nach einem anderen Verfahren erfolgt die Herstellung der Monohydro-Perfluoralkane durch die Behandlung von perfluorierten Ketonen, die am

Carbonylkohlenstoffatom eine Trifluormethyl-Gruppe aufweisen, mit wäßrigem Alkali (L.V. Saloutina et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1984, Nr. 5, Seiten 1114-1116, Chem. Abstr. 101 (1984) 210504x).

Nachteilig ist auch bei diesen Verfahren der Einsatz teurerer

5 Ausgangsmaterialien sowie die erforderlichen hohen Temperaturen.

Die Herstellung von 1-Hydro-n-nonafluorbutan gelingt ferner durch die Reduktion von Perfluorbutyliodid mit verschiedenen Reduktionsmitteln, wie z.B. Zinkstaub in Methanol (T. Hudlicky et al., J. of Fluorine Chem., 59, Nr. 1 (1992), Seiten 9-14), Natriummethoxid (J.L. Howell et al., J. of Fluorine Chem., 72, Nr. 1 (1995), Seiten 61-68), durch Wasserstoff in der Gasphase bei hohen Temperaturen (EP 6 32 001), sowie mit Hilfe des Thalliumkomplexes $[TaCp_2(C_2H_4)H]$ (P.H. Russel et al., Polyhedron 17, Nr. 7 (1998), Seiten 1037-1043).

15

Diese Verfahren haben jedoch ebenfalls den Nachteil, daß sie von der Ausgangsverbindung Perfluorbutyljodid ausgehen, die nur durch vergleichsweise teure Produktionsverfahren herzustellen ist.

20 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die einfache und kostengünstige Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen in guten Ausbeuten ermöglicht. Vorzugsweise sollen die Monohydro-Perfluoralkane in hoher Reinheit erhalten werden. Eine weitere Aufgabe bestand in der
25 Bereitstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinaten und Perfluoralkylphosphonaten.

Diese Aufgabe wurde durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen der allgemeinen Formel
30 C_nHF_{2n+1} worin $1 \leq n \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq n \leq 4$, bedeuten, Bis(perfluoralkyl)phosphinaten und Perfluoralkylphosphonaten gelöst, welches zumindest die Behandlung wenigstens eines

Perfluoralkylphosphorans mit wenigstens einer Base in einem geeigneten Reaktionsmedium umfaßt.

5 Erfindungsgemäß können zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils ein Perfluoralkylphosphoran oder Gemische aus zwei oder mehreren Perfluoralkylphosphoranen zum Einsatz kommen. Vorzugsweise wird jeweils nur ein Perfluoralkylphosphoran nach dem erfindungsgemäßen Verfahren umgesetzt.

10

Die Herstellung der in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Perfluoralkylphosphorane kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen.

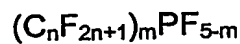
15

Vorzugsweise werden die Perfluoralkylphosphorane durch elektrochemische Fluorierung geeigneter Ausgangsverbindungen hergestellt, wie in V. Ya. Semenii et al., Zh. Obshch.Khim., 55, Nr. 12 (1985), Seiten 2716-2720; N. Ignatiev, J. of Fluorine Chem., 103 (2000), Seiten 57-61 sowie der WO 00/21969 beschrieben. Die entsprechenden

20 Beschreibungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil der Offenbarung.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt wenigstens ein Perfluoralkylphosphoran der allgemeinen Formel I



I

30

worin $1 \leq n \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq n \leq 4$ und m jeweils 1, 2 oder 3 bedeutet, zum Einsatz.

Besonders bevorzugte Perfluoralkylphosphoranverbindungen sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran, Difluortris(n-heptafluorpropyl)-phosphoran und Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

Vorzugsweise erfolgt die Behandlung der Perfluoralkylphosphoranverbindung(en) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils unter Verwendung nur einer Base. Selbstverständlich kommt aber auch der Einsatz von Gemischen aus zwei oder mehr Basen in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Betracht. Die jeweiligen Basen können auch in Form entsprechender Solvate, vorzugsweise in Form entsprechender Hydrate, oder in Form von üblichen, dem Fachmann bekannten Anlagerungsverbindungen zum Einsatz kommen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen kommt eine Base allgemein (a), vorzugsweise eine anorganische Base (b) oder organische Base (c) zum Einsatz. Die anorganische Base (b) wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Alkalimetallhydroxiden und Erdalkalimetallhydroxiden.

Sofern ein Alkalimetallhydroxid als Base (b) in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, kann dieses bevorzugt ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Lithiumhydroxid, Lithiumhydroxid-monohydrat, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Sofern ein Erdalkalimetallhydroxid als Base (b) in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, kann dieses vorzugsweise ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Bariumhydroxid, Bariumhydroxid-octahydrat und Calciumhydroxid.

- Ebenfalls bevorzugt kann eine organische Base (c) oder metallorganische Verbindungen in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen zum Einsatz kommen. Die Base (c) kann bevorzugt ausgewählt werden aus der Gruppe von
- 5 Alkylammoniumhydroxiden, Arylammoniumhydroxiden, Alkylarylammoniumhydroxiden, Alkylphosphoniumhydroxiden, Arylphosphoniumhydroxiden, Alkylarylphosphoniumhydroxiden, Alkylaminen, Arylaminen, Alkylarylaminen, Alkylphosphinen, Arylphosphinen und Alkylarylphosphinen.
- 10 Bevorzugte metallorganische Verbindungen können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Metallalkyloxiden, vorzugsweise Alkalimetallalkoxiden, Metallaryloxiden, Metallalkylthiooxiden, Metallarylthiooxiden, Alkylmetallen, Arylmetallen und Grignard-Reagenzien.
- 15 Sofern eine der vorstehend genannten Klassen von Basen einen Alkyl-Rest aufweist, kann dieser bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten. Weist die entsprechende Base zwei oder mehr Alkylreste auf, können diese jeweils gleich oder verschieden sein, wobei gleiche Alkylreste bevorzugt
- 20 sind.
- Weist eine der vorstehend genannten Klassen von Basen einen Aryl-Rest auf, kann dieser bevorzugt ein unsubstituierter oder wenigstens einfach substituierter Phenyl-Rest sein.
- 25 Kommt ein Alkalimetallalkoxid als Base in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz, kann sich dieses bevorzugt von Natrium ableiten und vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen.
- 30 Als Reaktionsmedium zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich übliche, dem Fachmann bekannte Reaktionsmedien, sofern

diese nicht mit der jeweiligen Base bzw. dem jeweils erhaltenen Monohydro-Perfluoralkan eine irreversible chemische Reaktion eingehen.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Reaktionsmedium Wasser, gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln, wobei erfindungsgemäß auch zweiphasige Systeme, wie zum Beispiel Gemische aus Wasser und Kohlenwasserstoff, umfaßt werden.

10 Ebenfalls bevorzugt können in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen ein oder mehrere organische Lösungsmittel zum Einsatz kommen, wobei für den Fall, daß wenigstens zwei Lösungsmittel zum Einsatz kommen, diese ggf. in Form eines zweiphasigen Systems vorliegen können.

15 Geeignete organische Lösungsmittel, die jeweils allein oder in beliebiger Kombination untereinander, ggf. auch im Gemisch mit Wasser in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen, können bevorzugt ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Ethern, 20 Acylamiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Nitrilen und Kohlenwasserstoffen.

Bevorzugte Alkohole sind solche, mit 1 bis 4 Kohlenstoffen im Alkylteil. Vorzugsweise können entsprechende Alkohole ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, iso-Propanol und Mischungen 25 aus wenigstens zwei dieser vorstehend genannten Alkohole.

Die Menge des aus dem/den jeweils eingesetzten Perfluoralkylphosphoran(en) gebildeten Monohydro-Perfluoralkans sowie die Art der weiteren Reaktionsprodukte kann nach dem 30 erfindungsgemäßen Verfahren gezielt gesteuert werden, beispielsweise über Temperatur und/oder Druck während der Umsetzung oder über das molare Verhältnis von Perfluoralkylphosphoran zu Base.

Durch die Wahl der Parameter können z. B. gezielt ein, zwei oder drei Perfluoralkylgruppen aus dem jeweils eingesetzten Difluortrisperfluoralkylphosphoran abgespalten werden.

5

Bei der Abspaltung einer Perfluoralkylgruppe aus dem jeweiligen Difluortrisperfluoralkylphosphoran wird neben dem gewünschten Monohydro-Perfluoralkan u.a. auch das entsprechende Bis(perfluoralkyl)phosphinat gebildet.

10

Bei der Abspaltung von zwei Perfluoralkylgruppen aus dem jeweiligen Difluortrisperfluoralkylphosphoran wird neben dem gewünschten Monohydro-Perfluoralkan u.a. auch das entsprechende Perfluoralkylphosphonat gebildet.

15

Werden alle drei Perfluoralkylgruppen aus dem jeweiligen Difluortrisperfluoralkylphosphoran abgespalten, wird neben dem gewünschten Monohydro-Perfluoralkan u.a. auch das entsprechende Phosphat erhalten.

20

Die jeweils für die gewünschte Kombination aus dem entsprechenden Monohydro-Perfluoralkan, dessen Menge und den jeweiligen weiteren Reaktionsprodukten optimale Wahl der Parameter kann vom Fachmann anhand einfacher Vorversuche ermittelt werden.

25

Sofern z.B. die Abspaltung einer Perfluoralkylgruppe aus dem jeweils eingesetzten Difluortrisperfluoralkylphosphoran erfolgen soll, kann das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt bei einer Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem moläquivalenten Verhältnis von

30

Difluortrisperfluoralkylphosphoran zu Base von 1:3 durchgeführt werden.

Soll z.B. die Abspaltung von zwei Perfluoralkylgruppen aus dem jeweils eingesetzten Difluortrisperfluoralkylphosphoran erfolgen, kann das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt bei einer Temperatur von 50 °C bis 150 °C und einem moläquivalenten Verhältnis von

5 Difluortrisperfluoralkylphosphoran zu Base von 1:4 durchgeführt werden.

Sofern beispielsweise die Abspaltung der drei Perfluoralkylgruppen aus dem jeweils eingesetzten Difluortrisperfluoralkylphosphoran erfolgen soll, kann das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt bei einer Temperatur

10 von 100 °C bis 250 °C und einem moläquivalenten Verhältnis von Difluortrisperfluoralkylphosphoran zu Base von 1:5 durchgeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Monohydro-Perfluoralkane können, sofern erforderlich, nach üblichen, dem Fachmann

15 bekannten Verfahren isoliert und ggf. gereinigt werden.

Sofern es sich um leicht flüchtige Verbindungen handelt, können diese beispielsweise über Kondensation in einer oder mehreren Kühlfallen, die vorzugsweise mit flüssigem Stickstoff oder Trockeneis gekühlt werden, aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

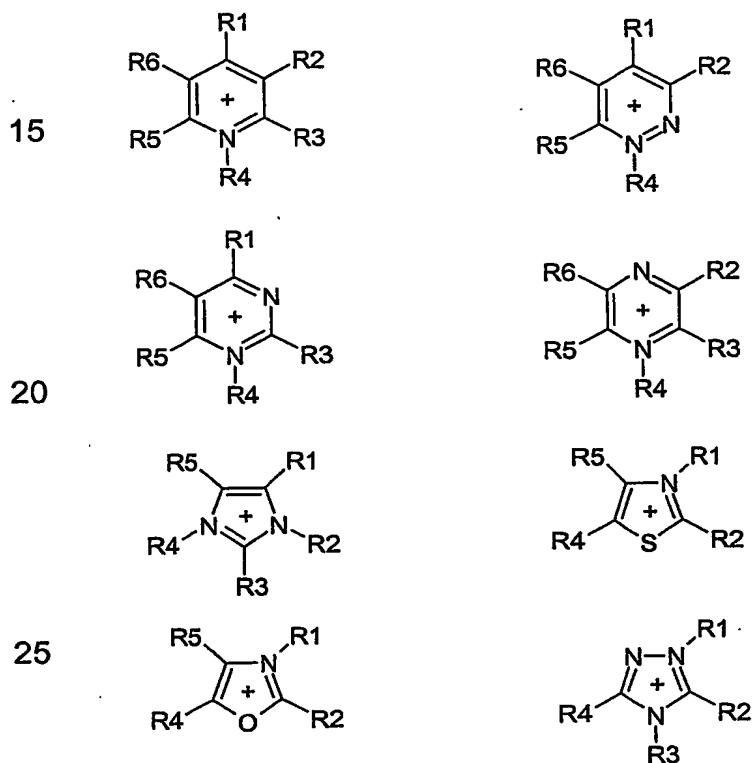
20 Gegebenenfalls erfolgt die Isolierung und ggf. Reinigung weiterer Reaktionsprodukte ebenfalls nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation oder Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln.

25 Wird das Perfluoralkylphosphoran mit einer anorganischen Base (b) umgesetzt, so können die damit gebildeten Bis(perfluoralkyl)phosphinate und Perfluoralkylphosphonate direkt oder nach Isolierung mit einer Säure, bevorzugt mit Schwefelsäure, in die entsprechenden

30 Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren und Perfluoralkylphosphonsäuren überführt werden.

Die so erhaltenen Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren und Perfluoralkylphosphonsäuren können durch Neutralisation, vorzugsweise mit organischen Basen (c) in die Salze überführt werden.

- 5 Durch Auswahl geeigneter Basen werden vorzugsweise der teil- und peralkylierten Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium-, Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-, Imidazolium-, Pyrazolium-, Thiazolium-, Oxazolium- und Triazoliumsalze-salze dargestellt.
- 10 Besonders bevorzugt werden Salze mit einem Kation ausgewählt aus der Gruppe



- wobei R¹ bis R⁵ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- H,
- Halogen, wobei die Halogene nicht direkt mit N verbunden werden,
- Alkylrest (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$,
5 $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 2n+1$ substituiert sein kann, dargestellt.

Diese Salze können auch gewonnen werden, wenn das nach der Umsetzung des Perfluoralkylphosphorans mit einer anorganischen Base (b) gebildete Salz direkt oder nach Isolierung umgesalzt wird.

10

Die Umsalzungen können mit Aryl-, Alkyl- oder Alkylarylammonium- oder –phosphoniumsalzen erfolgen. Bevorzugt werden Hexafluorophosphate, Tetrafluoroborate, Hexafluoroarsenate, Sulfate, Fluoride, Chloride oder Bromide verwendet.

15

Die so erhaltenen Salze können in üblicher, dem Fachmann bekannter Weise, aufgearbeitet werden.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen ermöglicht die einfache, kostengünstige und sichere Herstellung dieser Verbindungen in sehr guten Ausbeuten. Insbesondere können die als Ausgangsverbindungen zum Einsatz kommenden Perfluoralkylphosphorane in großen Mengen preiswert hergestellt werden.

25

Vorteilhaft ist ferner, daß die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Nebenprodukte, wie beispielsweise die Bis(perfluoralkyl)phosphinate und die Perfluoralkylphosphonate selbst wertvolle Rohstoffe darstellen, die sich u.a. zur Herstellung der entsprechenden Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren und

30

Perfluoralkylphosphonsäuren eignen und somit einer wirtschaftlichen Nutzung zugeführt werden können. Durch die Neutralisation mit geeigneten

Basen können daraus z.B. Bis(perfluoralkyl)phosphinate und Perfluoralkylphosphonate hergestellt werden, die sich zur Verwendung als ionische Flüssigkeiten, Tenside oder Phasen-Transfer-Katalysatoren eignen.

5

Das hat weiterhin den Vorteil, daß die Umweltbelastung bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gering gehalten wird, was sich ferner positiv auf die Produktionskosten der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Monohydro-Perfluoralkane auswirkt.

10

Die jeweiligen Monohydro-Perfluoralkane werden ferner unmittelbar nach ihrer Herstellung, d.h. ohne aufwendige Reinigungsschritte, in hoher Reinheit erhalten.

15

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Beispiele dienen lediglich der Erläuterung der Erfindung und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

20

25

30

Beispiele

Beispiel 1

5

In einem Kolben werden 10,40 g (185,4 mmol) Kaliumhydroxid in 330 cm³ Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von - 5 °C gekühlt. Anschließend werden innerhalb von 15 Minuten 25,53 g (59,9 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht. Das durch die alkalische Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan wird in zwei nachgeschalteten Fallen aufgefangen, die jeweils mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden.

10

15

In den gekühlten Fallen werden 6,67 g festes Pentafluorethan mit einem Siedepunkt von - 48 °C erhalten. Dieser Wert entspricht dem in der Literatur von L. Conte et al. in J. Fluor. Chem., 38, (1988), Seiten 319-326 angegebenem.

20

Die Ausbeute an Pentafluorethan beträgt 92,8 %, bezogen auf eine Pentafluorethylgruppe, die unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten wird.

25

Die Reaktionsmischung im Kolben enthält ferner eine Lösung von Kaliumbis(pentafluorethyl)phosphinat ((C₂F₅)₂P(O)OK) und Kaliumfluorid. Zur Isolierung des Kaliumbis(pentafluorethyl)phosphinats wird zunächst das überschüssige Kaliumhydroxid mit wenigen Tropfen einer wäßrigen Fluorwasserstoff-Lösung neutralisiert und das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene feste Rückstand wird unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C für zwei Stunden getrocknet.

30

5 Aus dem getrockneten Rückstand wird Kaliumbis(pentafluorethyl)-
phosphinat mit 150 cm³ Methanol extrahiert. Das Methanol wird
anschließend unter vermindertem Druck bei 120 Pa abdestilliert und der
feste Rückstand von Kaliumbis(pentafluorethyl)phosphinat getrocknet. Die
Ausbeute beträgt 19,0 g, entsprechend 93,2 %, bezogen auf das
eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

10 Das Pentafluorethan wird mittels ¹H-, ¹⁹F-, das Kaliumbis(pentafluorethyl)-
phosphinat mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Pentafluorethan

15 Die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren werden auf einem Bruker WP 80 SY
Spektrometer bei einer Frequenz von 80,1 MHz für ¹H und 75,4 MHz für
¹⁹F und einer Temperatur von -70 °C aufgenommen. Hierzu wird ein FEP
(Fluorethylen-Polymer) Röhrchen innerhalb eines dünnwandigen 5 mm
NMR-Röhrchens mit einem Aceton-D₆ Film als externer "Lock" und TMS
20 oder CCl₃F, gelöst in dem Aceton-D₆ Film, als externe Referenz verwendet.

¹H-NMR-Spektrum:

(Aceton-D₆ Film, Referenz TMS im Film, δ, ppm)

5,80 tq; ²J_{H,F} = 52,3 Hz; ³J_{H,F} = 2,1 Hz

25

¹⁹F-NMR-Spektrum:

(Aceton-D₆ Film, Referenz CCl₃F im Film, δ, ppm)

-86,54 s (CF₃); -138,55 d (CHF₂); ²J_{H,F} = 52,5 Hz

30 Die erhaltenen Daten entsprechen den aus der Literatur von M.D.
Bartberger et al. in Tetrahedron, 53, Nr. 29 (1997), Seiten 9857-9880 und

N. Ignatiev et al. in Acta Chem. Scand. 53, Nr. 12 (1999), Seiten 1110-1116 bekannten Werten.

Kaliümbis(pentafluorethyl)phosphinat $((C_2F_5)_2P(O)OK)$

5

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren werden auf einem Bruker Avance 300 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ^{19}F und 121,5 MHz für ^{31}P aufgenommen.

10

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel Aceton- D_6 , interne Referenz CCl_3F , δ , ppm)

-80,38 m (CF_3); -125,12 dm (CF_2); $^2J_{P,F} = 67,3$ Hz

^{31}P -NMR-Spektrum:

15

(Lösungsmittel Aceton- D_6 , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 in D_2O , δ , ppm)

0,72 quin; $^2J_{P,F} = 67,2$ Hz

Beispiel 2:

20

In einem Kolben werden 5,99 g (142,8 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 150 cm³ Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von - 10 °C gekühlt. Anschließend werden innerhalb von 15 Minuten 19,30 g (45,3 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran über

25 einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht. Das durch die Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan wird in zwei nachgeschalteten Fallen aufgefangen, die jeweils mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden.

30

In den gekühlten Fällen werden 4,95 g Pentafluorethan als Feststoff erhalten. Die Ausbeute an Pentafluorethan beträgt 91,2 %, bezogen auf die eine Pentafluorethylgruppe, die unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten wird.

5

Die Reaktionsmischung im Kolben enthält ferner eine Lösung von Lithiumbis(pentafluorethyl)phosphinat ($(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OLi}$) und Lithiumfluorid. Zur Isolierung des Lithiumbis(pentafluorethyl)phosphinats wird zunächst das überschüssige Lithiumhydroxid mit wenigen Tropfen einer wäßrigen Fluorwasserstoff-Lösung neutralisiert, der Niederschlag von Lithiumfluorid abfiltriert und das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene weiße Feststoff von Lithiumbis(pentafluorethyl)phosphinat wird unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C für zwei Stunden getrocknet.

10

Es werden 13,1 g Lithiumbis(pentafluorethyl)phosphinat erhalten, welches noch ca. 2 Gew.-% Lithiumfluorid enthält, entsprechend einer Ausbeute von 93,7 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

15

Das Pentafluorethan wird mittels ^1H -, ^{19}F -, das Lithiumbis(pentafluorethyl)phosphinat mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

20

Die für Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprechen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

25

Lithiumbis(pentafluorethyl)phosphinat

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren werden auf einem Bruker Avance 300 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ^{19}F und 121,5 MHz für ^{31}P aufgenommen.

30

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel Aceton-D₆, interne Referenz CCl₃F, δ , ppm)
-80,32 m (CF₃); -125,08 dm (CF₂); $^2J_{P,F} = 72,6$ Hz

5

³¹P-NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel Aceton-D₆, Referenz 85 Gew.-%ige H₃PO₄ 15 Gew.-% D₂O
in Aceton-D₆, δ , ppm)
0,27 quin; $^2J_{P,F} = 72,7$ Hz

10

Beispiel 3:

In einem Kolben werden 4,1 g (73,1 mmol) Kaliumhydroxid in 150 cm³
Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von 0
°C gekühlt. Anschließend werden innerhalb von 3 Minuten 16,87 g (23,2
mmol) Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran über einen Tropftrichter
unter Rühren zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf
Raumtemperatur gebracht, acht Stunden bei dieser Temperatur gerührt
und anschließend weitere acht Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphorans
gebildete, gasförmige 1-H-Nonafluor-n-butan wird in einer
nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit Trockeneis gekühlt wird.
In der gekühlten Falle werden 3,63 g flüssiges 1-H-Nonafluor-n-butan mit
einem Siedepunkt von 14 °C erhalten.

Die Ausbeute an 1-H-n-Nonafluorbutan beträgt 71,2 %, bezogen auf eine
n-Nonafluorbutylgruppe, die unter diesen Bedingungen aus dem
Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran abgespalten werden.

Die im Kolben verbliebene Lösung wird von dem ebenfalls im Kolben
verbliebenen viskosen Rückstand abgetrennt und mit Salzsäure
neutralisiert.

Zur Isolierung des Kalium-bis-(n-nonafluorbutyl)phosphinats wird das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene feste Rückstand wird unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C für zwei Stunden getrocknet. Anschließend wird der getrocknete Rückstand mit drei Portionen von jeweils 50 cm³ Methanol extrahiert, die Fraktionen vereinigt und der anschließend unter vermindertem Druck bei 125 Pa abdestilliert und der feste Rückstand getrocknet. Die Ausbeute an Kalium-bis-(n-nonafluorbutyl)phosphinat beträgt 7,88 g, entsprechend 62,9 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

Das 1H-n-Nonafluorbutan wird mittels ¹H-, ¹⁹F-, das Kaliumbis(n-nonafluorbutyl)phosphinat mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

1H-Nonafluorbutan

Die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren werden auf einem Bruker WP 80 SY Spektrometer bei einer Frequenz von 80,1 MHz für ¹H und 75,4 MHz für ¹⁹F und einer Temperatur von -60 °C aufgenommen. Hierzu wird ein FEP (Fluorethylen-Polymer) Röhrchen innerhalb eines dünnwandigen 5 mm NMR-Röhrchens mit einem Aceton-D₆ Film als externer "Lock" und TMS oder CCl₃F, gelöst in dem Aceton-D₆ Film, als externe Referenz verwendet.

¹H-NMR-Spektrum:
(Aceton-D₆ Film, Referenz TMS im Film, δ, ppm)
6,14 tt; ²J_{H,F} = 52,0 Hz; ³J_{H,F} = 5,0 Hz

¹⁹F-NMR-Spektrum:
(Aceton-D₆ Film, CCl₃F im Film, δ, ppm)
-81,31 t (CF₃); -127,93 m (CF₂); -131,06 m (CF₂); -137,92 dm (CF₂);

$$^2J_{H,F} = 52,0 \text{ Hz}$$

Die erhaltenen Daten entsprechen den aus der Literaturveröffentlichung
von T. Hudlicky et al. in J. of Fluorine Chem., 59, Nr. 1 (1992), Seiten 9-14
bekannten Werten.

5

10

15

20

25

30

Kalium-bis-(n-nonafluorbutyl)phosphinat

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren werden auf einem Bruker Avance 300
5 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ^{19}F und 121,5 MHz für ^{31}P aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz CF_3COOH in D_2O = 76,53 ppm, δ , ppm)
10 -82,69 tt (CF_3); -122,33 m (CF_2); -123,31 dm (CF_2); -127,46 tm (CF_2);
 $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 79,5 \text{ Hz}$; $^4\text{J}_{\text{F,F}} = 9,6 \text{ Hz}$; $^4\text{J}_{\text{F,F}} = 12,0 \text{ Hz}$; $\text{J}_{\text{F,F}} = 1,5 \text{ Hz}$;

^{31}P -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , interne Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 , ppm)
15 4,81 quin; $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 78,9 \text{ Hz}$

Beispiel 4:

In einem Kolben werden 7,0 g (124,8 mmol) Kaliumhydroxid in 10 cm³
20 Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von 70-80 °C erwärmt. Anschließend werden innerhalb von 20 Minuten 12,18 g (16,8 mmol) Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Anschließend wird das
25 Reaktionsgemisch bei einer Badtemperatur von 150 °C erwärmt und für weitere zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphorans gebildete, gasförmige 1-H-n-Nonafluorbutan wird in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit Trockeneis gekühlt wird.

In der gekühlten Falle werden 6,12 g flüssiges 1H-n-Nonafluorbutan
30 erhalten. Die Ausbeute an 1-H-n-Nonafluorbutan beträgt 82,9 %, bezogen auf die zwei

n-Nonafluorbutylgruppen, die unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran abgespalten werden.

5 Der im Kolben verbliebene Rückstand wird in 50 cm³ Wasser gelöst und das überschüssige Kaliumhydroxid mit wäßriger Fluorwasserstoff Lösung neutralisiert.

Zur Isolierung des Di-kalium-(n-nonafluorbutyl)phosphonats wird das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene feste Rückstand wird unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer
10 Badtemperatur von 100 °C für zwei Stunden getrocknet. Anschließend wird das

Di-kalium-(n-nonafluorbutyl)phosphonat C₄F₉P(O)(OK)₂ aus dem getrockneten Rückstand mit zwei Portionen von jeweils 50 cm³ Methanol extrahiert, die Fraktionen vereinigt und der Methanol abdestilliert. Der feste
15 Rückstand wird anschließend unter vermindertem Druck bei 125 Pa getrocknet. Die Ausbeute an Di-kalium-(n-nonafluorbutyl)phosphonat beträgt 5,0 g, entsprechend einer Ausbeute von 79,2 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

20 Das ¹H-n-Nonafluorbutan wird mittels ¹H-, ¹⁹F-, das Di-kalium-(n-nonafluorbutyl)phosphonat mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die für 1H-n-Nonafluorbutan ermittelten chemischen Verschiebungen
25 entsprechen den in Beispiel 3 angegebenen Werten.

Di-kalium-(n-nonafluorbutyl)phosphonat C₄F₉P(O)(OK)₂

Die ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren werden auf einem Bruker Avance 300
30 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ¹⁹F und 121,5 MHz für ³¹P aufgenommen.

¹⁹F-NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D₂O, Referenz CF₃COOH in D₂O = 76,53 ppm, δ , ppm)
-81,64 tt (CF₃); -121,94 m (CF₂); -122,86 dm (CF₂); -126,66 tm (CF₂);
²J_{P,F} = 68,9 Hz; ⁴J_{F,F} = 9,6 Hz; ⁴J_{F,F} = 13,4 Hz; J_{F,F} = 3,9 Hz

5 ³¹P-NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D₂O, Referenz 85 Gew.-%ige H₃PO₄ in D₂O, δ , ppm)
4,00 tt; ²J_{P,F} = 68,8 Hz; ³J_{P,F} = 3,4 Hz

Beispiel 5:

10

In einem Kolben werden 8,0 g (190,5 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 15 cm³ Wasser suspendiert und die so erhaltene Suspension bei einer Badtemperatur von 70-80 °C erwärmt. Anschließend werden innerhalb von 30 Minuten 21,21 g (29,2 mmol) Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf eine Badtemperatur von 150 °C erwärmt und für weitere zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

15

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphorans gebildete, gasförmige 1-H-n-Nonafluorbutan wird in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit Trockeneis gekühlt wird.

20

In der gekühlten Falle werden 7,24 g flüssiges 1H-n-Nonafluorbutan erhalten. Die Ausbeute an 1-H-n-Nonafluorbutan beträgt 56,3 %, bezogen auf die zwei

25

n-Nonafluorbutylgruppen, die unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran abgespalten werden.

Der im Kolben verbliebene Rückstand wird in 50 cm³ Wasser gelöst und das überschüssige Lithiumhydroxid mit wäßriger Fluorwasserstoff Lösung neutralisiert und der gebildete Niederschlag von Lithiumfluorid abfiltriert.

30

Zur Isolierung des Di-lithium-(n-nonafluorbutyl)phosphonats $C_4F_9P(O)(OLi)_2$ wird das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene weiße Feststoff wird unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C für zwei Stunden getrocknet. Es werden 8,0 g
5 Di-Lithium-n-nonafluorbutylphosphonat erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 87,8 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

Das 1H-n-Nonafluorbutan wird mittels 1H -, ^{19}F -, das Di-lithium-(n-nonafluorbutyl)phosphonat mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie
10 charakterisiert.

Die für 1H-n-Nonafluorbutan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprechen den in Beispiel 3 angegebenen Werten.
15

Di-lithium-n-nonafluorbutylphosphonat

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren werden auf einem Bruker Avance 300 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ^{19}F und 121,5 MHz für
20 ^{31}P aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz CF_3COOH in D_2O = 76,53 ppm, δ , ppm)

-81,85 tt (CF_3); -122,03 m (CF_2); -123,06 dm (CF_2); -126,79 tm (CF_2);

25 $^2J_{P,F} = 70,1$ Hz; $^4J_{F,F} = 9,5$ Hz; $^4J_{F,F} = 14,2$ Hz; $J_{F,F} = 3,9$ Hz

(Lösungsmittel Aceton- D_6 , interne Referenz CCl_3F , δ , ppm)

-80,92 m (CF_3); -120,66 m (CF_2); -122,70 dm (CF_2); -125,62 tm (CF_2);

30 $^2J_{P,F} = 78,6$ Hz; $^4J_{F,F} = 9,9$ Hz; $^4J_{F,F} = 14,5$ Hz; $J_{F,F} = 3,2$ Hz

^{31}P -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D₂O, Referenz 85 Gew.-%ige H₃PO₄ in D₂O, δ , ppm)

3,81 tt; $^2J_{P,F} = 70,1$ Hz; $^3J_{P,F} = 3,3$ Hz

(Lösungsmittel Aceton-D₆, Referenz 85 Gew.-%ige H₃PO₄ - 15 % D₂O in Aceton-D₆, δ , ppm)

5 - 0,28 t; $^2J_{P,F} = 78,1$ Hz

Beispiel 6:

10 In einem Kolben werden 10,24 g (182,5 mmol) Kaliumhydroxid in 10 cm³ Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von 65-70 °C erwärmt. Anschließend werden innerhalb von 60 Minuten 18,70 g (43,9 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei
15 einer Badtemperatur von 120 °C erwärmt und für eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan wird in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

20 In der gekühlten Falle werden 9,99 g festes Pentafluorethan erhalten. Die Ausbeute an Pentafluorethan beträgt 94,8 %, bezogen auf die zwei Pentafluorethylgruppen, die unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten werden.

25 Der im Kolben verbliebene Rückstand wird in 40 cm³ Wasser gelöst und das überschüssige Kaliumhydroxid mit wenigen Tropfen einer wäßrigen Fluorwasserstoff Lösung neutralisiert.

Zur Isolierung des Di-kalium-pentafluorethylphosphonats wird das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene Feststoff wird unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C für
30 eine Stunde getrocknet. Anschließend wird das Di-kalium-pentafluorethylphosphonat mit zwei Portionen Methanol von jeweils 50 cm³

aus dem festen Rückstand extrahiert, die Fraktionen vereinigt, das Methanol abdestilliert und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck bei 120 Pa getrocknet.

5 Es werden 16,54 g Di-kalium-pentafluorethylphosphonat-di-kaliumfluorid ($\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})(\text{OK})_2 \cdot 2\text{KF}$) erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 96,1 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

10 Das Pentafluorethan wird mittels ^1H -, ^{19}F -, das Di-kalium-pentafluorethylphosphonat-di-kaliumfluorid mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die für Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprechen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

15 Di-kalium-pentafluorethylphosphonat-di-kaliumfluorid

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz CF_3COOH in D_2O = 76,53 ppm, δ , ppm)
-81,86 t (CF_3); -125,91 q (CF_2); -122,70 s (2KF); $^2\text{J}_{\text{P,F}}$ = 68,4 Hz; $^3\text{J}_{\text{F,F}}$ = 1,6
20 Hz

^{31}P -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 in D_2O , δ , ppm)
3,17 t; $^2\text{J}_{\text{P,F}}$ = 68,4 Hz
25

Beispiel 7:

30 In einem Kolben werden 8,50 g (151,5 mmol) Kaliumhydroxid in $8,8 \text{ cm}^3$ Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von 70-80 °C erwärmt. Anschließend werden innerhalb von 90 Minuten 15,77 g

(37,0 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan wird in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

In der gekühlten Falle werden 8,30 g festes Pentafluorethan erhalten. Die Ausbeute an Pentafluorethan beträgt 93,4 %, bezogen auf die zwei Pentafluorethylgruppen, die unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten werden.

Die für Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprechen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

Beispiel 8:

In einem Kolben werden 6,23 g (111,0 mmol) Kaliumhydroxid in 12,18 g eines Ethanol/Wasser-Gemisches (1:1 Gewichtsanteile) gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von 55-60 °C erwärmt.

Anschließend werden innerhalb von 45 Minuten 11,43 g (26,8 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben und das Reaktionsgemisch für 10 Minuten bei 80 °C erhitzt.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan wird in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

In der gekühlten Falle werden 5,23 g festes Pentafluorethan erhalten. Die Ausbeute an Pentafluorethan beträgt 81,3 %, bezogen auf die zwei Pentafluorethylgruppen, die unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten werden.

Die für Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprechen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

Beispiel 9:

5

Innerhalb von einer Stunde werden 13,46 g (31,6 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran unter Rühren über einen Tropftrichter zu 96,5 g (131,1 mmol) einer 20 Gew.-%-igen, wässrigen Lösung von Tetraethylammoniumhydroxid bei Raumtemperatur gegeben.

10

Hierbei wird ein Erwärmen der Reaktionsmischung beobachtet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 30 Minuten auf 80 °C erhitzt. Das durch die Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan wird in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

15

In der gekühlten Falle werden 7,49 g festes Pentafluorethan erhalten. Die Ausbeute an Pentafluorethan beträgt 98,8 %, bezogen auf die zwei abgespalteten Pentafluorethylgruppen.

20

Die für Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprechen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

Die im Kolben verbliebene Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und der so erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Temperatur von 100 °C getrocknet. Es werden 24,67 g weißes kristallines $[(C_2H_5)_4N]_2[C_2F_5PO_3] \cdot 2 [(C_2H_5)_4N]F \cdot 8H_2O$

25

Das $[(C_2H_5)_4N]_2[C_2F_5PO_3] \cdot 2 [(C_2H_5)_4N]F \cdot 8H_2O$ wird mittels 1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

30

Die ^{19}F -, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren werden auf einem Bruker Avance 300 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ^{19}F und 121,5 MHz für ^{31}P aufgenommen.

5

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel Acetonitril- D_3 , Referenz CCl_3F , δ , ppm)

-79,41 dt (CF_3); -126,74 dq (CF_2); -111,74 (2F-); $^2J_{\text{P},\text{F}} = 54,0$ Hz; $^3J_{\text{P},\text{F}} = 1,1$ Hz; $^3J_{\text{F},\text{F}} = 1,0$ Hz

10

^1H -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel Acetonitril- D_3 , Referenz TMS, δ , ppm)

1,21 tm (CH_3); 3,28 q (CH_2); $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7,3$ Hz

15

Es findet ein Protonenaustausch zwischen den H_2O -Molekülen und dem Deuterium des Lösungsmittels statt;

^{31}P -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel Acetonitril- D_3 , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 - 15 % D_2O in Acetonitril- D_3 , δ , ppm)

20

- 1,77 t; $^2J_{\text{P},\text{F}} = 54,2$ Hz

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{96}\text{F}_5\text{N}_4\text{O}_{11}\text{P}$: C: 47,31 %; H: 11,21 %; N: 6,49 %

gefunden: C: 47,37 %; H: 10,80 %; N: 6,40 %

25

Beispiel 10:

30

In einem Kolben werden 50,38 g (159,7 mmol) Bariumhydroxid-octahydrat in 100 cm^3 Wasser suspendiert und die so erhaltene Suspension bei einer Badtemperatur von 65-70 °C erwärmt. Anschließend werden innerhalb von 30 Minuten 22,68 g (53,2 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran

über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 150 °C erwärmt und für zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

5 Das durch die Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan wird in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit Trockeneis gekühlt wird.

In der gekühlten Falle werden 10,00 g flüssiges Pentafluorethan erhalten. Die Ausbeute an Pentafluorethan beträgt 78,3 %, bezogen auf die zwei Pentafluorethylgruppen, die unter diesen Bedingungen aus dem

10 Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten werden.

Der im Kolben verbliebene Rückstand wird in 50 cm³ Wasser aufgenommen und mit einer wäßrigen Fluorwasserstoff Lösung neutralisiert. Der gebildete Niederschlag von Bariumfluorid wird abfiltriert. Zur Isolierung des Bariumpentafluorethylphosphonats wird das Wasser

15 unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene weiße Feststoff wird unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C für eine Stunde getrocknet. Es werden 10,6 g Bariumpentafluorophosphonat ([C₂F₅P(O)O₂]Ba) erhalten, welches noch ca. 2 Gew.-% Bariumfluorid enthält, entsprechend einer Ausbeute von 59,2 %, bezogen auf das

20 eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

Das Pentafluorethan wird mittels ¹H-, ¹⁹F-, das Bariumpentafluorophosphonat mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

25

Die für Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprechen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

Bariumpentafluorethylphosphonat

30

Die ^{19}F -, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren werden auf einem Bruker Avance 300 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ^{19}F und 121,5 MHz für ^{31}P aufgenommen.

5 ^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz CF_3COOH in D_2O = 76,53 ppm, δ , ppm)

-81,99 td (CF_3); -126,25 dq (CF_2);

$^2\text{J}_{\text{P,F}} = 70,5 \text{ Hz}$; $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 1,8 \text{ Hz}$; $^3\text{J}_{\text{P,F}} = 0,5 \text{ Hz}$

10 ^{31}P -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 in D_2O , δ , ppm)

2,88 t; $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 70,3 \text{ Hz}$

15

20

25

30

Beispiel 11:

- 5 In einem Kolben werden 16,70 g (52,9 mmol) Bariumhydroxid-octahydrat in 20 cm³ Wasser suspendiert und die so erhaltene Suspension bei einer Badtemperatur von 70-80 °C erwärmt. Anschließend werden mit Hilfe eines Tropftrichters innerhalb von 30 Minuten 17,79 g (24,5 mmol) Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran unter Rühren zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei einer Badtemperatur von 120 °C erwärmt und
- 10 für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt.
- Das durch die Hydrolyse des Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphorans gebildete, gasförmige 1H-n-Nonafluorbutan wird in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.
- 15 In der gekühlten Falle werden 7,72 g festes 1H-n-Nonafluorbutan erhalten.
- Die Ausbeute an 1H-n-Nonafluorbutan beträgt 71,6 %, bezogen auf die zwei n-Nonafluorbutylgruppen, die unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran abgespalten werden.
- 20 Der im Kolben verbliebene Rückstand wird in 50 cm³ Wasser aufgenommen und mit einer wässrigen Fluorwasserstoff Lösung neutralisiert. Der gebildete Niederschlag von Bariumfluorid wird abfiltriert.
- 25 Zur Isolierung des Barium-n-nonafluorbutylphosphonats wird das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene weiße Feststoff wird unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C für eine Stunde getrocknet. Es werden 7,0 g Barium-n-nonafluorbutylphosphonat ([n-C₄F₉P(O)O₂]Ba) erhalten, welches noch ca. 2 Gew.-% Bariumfluorid enthält, entsprechend einer Ausbeute von 64,87 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.
- 30

Das 1H-n-Nonafluorbutan wird mittels ^1H -, ^{19}F -, das Barium-n-nonafluorbutylphosphonat mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

- 5 Die für 1-H-Nonafluorbutan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprechen den in Beispiel 3 angegebenen Werten.

Barium-n-nonafluorbutylphosphonat

- 10 ^{19}F -NMR-Spektrum:
(Lösungsmittel D_2O , Referenz CF_3COOH in D_2O = 76,53 ppm, δ , ppm)
-81,77 tt (CF_3); -122,29 m (CF_2); -123,66 dtm (CF_2); -126,76 tm (CF_2);
 $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 75,8 \text{ Hz}$; $^4\text{J}_{\text{F,F}} = 9,7 \text{ Hz}$; $^4\text{J}_{\text{F,F}} = 13,8 \text{ Hz}$; $\text{J}_{\text{F,F}} = 3,6 \text{ Hz}$

- 15 ^{31}P -NMR-Spektrum:
(Lösungsmittel D_2O , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 in D_2O , δ , ppm)
2,22 t; $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 76,1 \text{ Hz}$

Beispiel 12:

- 20 10,32 g (183,9 mmol) Kaliumhydroxid und 20 cm^3 Wasser werden in einen Autoklaven mit einem Volumen von 100 cm^3 gegeben. Der Autoklav wird auf - 30 °C gekühlt und 9,70 g (22,8 mmol)
- 25 Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran zugegeben. Anschließend wird der Autoklav geschlossen und mit Hilfe eines Ölbad es für acht Stunden auf 200-210 °C erhitzt. Dann wird der Autoklav auf Raumtemperatur gebracht und ein Auslass des Autoklaven mit einer Kühlfalle verbunden, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Es werden 7,57 g reines Pentafluorethan erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 92,2 %, bezogen auf die drei
- 30 Pentafluorethylgruppen, die unter diesen Bedingungen aus dem eingesetzten Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten werden.

Die für das Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprechen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

5 **Beispiel 13:**

51,0 g Kaliumhydroxid und 50 cm³ Wasser werden in einen Autoklaven mit einem Volumen 350 cm³ gegeben. Die Autoklav wird auf -30 °C gekühlt und 95,9 g eines Gemisches von Trifluorbis(n-nonafluorobutyl)phosphoran (60 Mol-%) und Difluortris (n-nonafluorobutyl)phosphoran (40 Mol-%) zugegeben. Anschließend wird der Autoklav geschlossen und mit Hilfe eines Ölbades für 18 Stunden auf 200-210 °C erhitzt. Dann wird der Autoklav auf Raumtemperatur gebracht und ein Auslass des Autoklaven mit einer Kühlfalle verbunden, die mit Trockeneis gekühlt wird.

15 Es werden 68,0 g reines 1-H-Nonafluor-n-butan erhalten, entsprechend einer Ausbeute 95,2 %, bezogen auf die zwei n-Nonafluorbutylgruppen, die unter diesen Bedingungen aus dem eingesetzten Trifluorbis(n-nonafluorobutyl)phosphoran und Difluortris(n-nonafluorobutyl)phosphoran abgespalten werden.

20 Das 1-H-Nonafluor-n-butan wird mittels ¹H-, und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die für 1-H-Nonafluor-n-butan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprechen den in Beispiel 3 angegebenen Werten.

25

Beispiel 14:

Bis(pentafluoroethyl)phosphinsäure

30 4,09 g (12,0 mmol) Kalium-bis-(pentafluoroethyl)phosphinat werden in einem Destillationskolben mit 8,71 g (88,9 mmol) 100 %iger Schwefelsäure

H₂SO₄ gegeben und die so erhaltene Bis(pentafluoroethyl)phosphinsäure unter vermindertem Druck (400 Pa) und einer Temperatur des Ölbad es 90-120 °C abdestilliert. Es werden 3,25 g einer transparenten und farblosen Flüssigkeit von Bis(pentafluoroethyl)phosphinsäure, (C₂F₅)₂P(O)OH, erhalten, entsprechend einer Ausbeuten von 89,5 %.

Die Werte der gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen den aus der Veröffentlichung von T. Mahmood, Inorganic Chemistry, 25 (1986), Seiten 3128-3131 bekannten Werten.

Beispiel 15:

Zu einer gerührten Lösung von 3,42 g (10,2 mmol) Bariumpentafluoroethylphosphonat in 50 cm³ Wasser werden 1,0 g (10,2 mmol) einer 100 %igen Schwefelsäure H₂SO₄ gegeben. Es bildet sich ein Niederschlag von Bariumsulfat, der durch Filtrieren abgetrennt wird. Das so erhaltene Filtrat wird unter vermindertem Druck vollständig eingeeengt und bei 125 Pa und einer Temperatur des Ölbad es von 100 °C weitere 6 Stunden getrocknet. Es werden 1,75 g einer hochviskosen Flüssigkeit von Pentafluoroethylphosphonsäure C₂F₅P(O)(OH)₂ erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 83,8 %.

¹⁹F-NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel: Acetonitril-D₃, Referenz CCl₃F, δ, ppm)

-81,03 t (CF₃); -126,74 dq (CF₂); J²_{P,F}=89,4 Hz, J³_{F,F}= 1,6 Hz.

¹H-NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel: Acetonitril-D₃, Referenz TMS, δ, ppm)

11,26 br.s (OH)

³¹P-NMR-Spektrum

(Lösungsmittel: Acetonitril-D₃; Referenz: 85 Gew.-% H₃PO₄ – 15 Gew.-%

D₂O in Acetonitril-D₃):

-3,40 t, $J^2_{P,F} = 89,6$ Hz.

- 5 Diese Daten entsprechen den aus der Literaturveröffentlichung von T. Mahmood und J.M. Shreeve, in Inorg. Chem., 25 (1986), Seiten 3128-3131 bekannten Werten.

Beispiel 16:

10

Eine Lösung von 0,492 g (2,46 mmol) gemäß Beispiel 15 hergestellter Pentafluorethylphosphonsäure in 10 cm³ Wasser wird mit 3,015 g 20-Gew.% wässrigen Tetraethylammoniumhydroxid durch langsame Zugabe bei Raumtemperatur unter Rühren neutralisiert. Das Wasser wird unter vermindertem Druck abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck von 120 Pa und einer Badtemperatur von 50 °C für 2 Stunde getrocknet.

15

Es werden 1.115 g weißer Feststoff von Bis(tetraethylammonium) pentafluoroethylphosphonat erhalten. Die Ausbeute beträgt 99,0 % , bezogen auf die eingesetzte Pentafluorethylphosphonsäure.

20

Bis(tetraethylammonium)pentafluoroethylphosphonat wurde mittels ¹⁹F, ³¹P und ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert:

¹⁹F NMR spectrum, ppm :

25

(Lösungsmittel: Acetonitril-D₃ ; Referenz: CCl₃F):

-79,49 s (CF₃) ; -122,10 d (CF₂) ; $J^2_{P,F} = 54.6$ Hz.

¹H NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril-D₃ ; Referenz: TMS):

30

1,20 tm (12H, 4CH₃) ; 3,29 q (8H, 4CH₂) ; $J^3_{H,H} = 7.3$ Hz.

^{31}P NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: 85 % H_3PO_4):

-2.28 t ; $J^2_{\text{P,F}} = 54.9$ Hz.

5

Beispiel 17:

Eine Lösung aus Nonafluor-n-butylphosphonsäure, hergestellt gemäß Beispiel 15 aus 3,73 g (8,57 mmol) Bariumnonafluor-n-butylphosphonat und 0,839 g 100-Gew. % Schwefelsäure in 20 cm^3 Wasser , wird mit 20-Gew.% wässrigem Tetraethylammoniumhydroxid durch langsame Zugabe bei Raumtemperatur unter Rühren neutralisiert (pH = 7). Das Wasser wird unter vermindertem Druck abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck von 120 Pa und einer Badtemperatur von 60 °C für 2 Stunde getrocknet.

Es werden 4,59 g Feststoff von Bis(tetraethylammonium)-nonafluor-n-butylphosphonat erhalten. Die Ausbeute beträgt 96,0 % , bezogen auf die eingesetzte Bariumnonafluor-n-butylphosphonat.

Bis(tetraethylammonium)nonafluor-n-butylphosphonat wurde mittels ^{19}F , ^{31}P und ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert:

^{19}F NMR spectrum, ppm :

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: CCl_3F):

-80,37 tt (CF_3) ; -119,57 m (CF_2) ; -119,72 dm (CF_2) ; -124,80 m (CF_2) ;

$J^2_{\text{P,F}} = 55.6$ Hz ; $J^3_{\text{F,F}} = 4.3$ Hz ; $J^4_{\text{F,F}} = 9.5$ Hz.

^1H NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: TMS):

1,23 tm (12H, 4 CH_3) ; 3,27 q (8H, 4 CH_2) ; $J^3_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz.

30

^{31}P NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril-D₃ ; Referenz: 85 % H₃PO₄):
-2.06 t ; $J^2_{P,F}$ = 56.5 Hz.

5

Beispiel 18:

1,43 g der gemäß Beispiel 15 hergestellten Pentafluoroethylphosphonsäure
10 werden in 15 cm³ Wasser gelöst und mit 10-Gew.% wässrigem
Kaliumhydroxid durch langsame Zugabe bei Raumtemperatur unter Rühren
neutralisiert (pH = 7). Zu der so erhaltenen wässrige Lösung von
Dikaliumpentafluor-ethylphosponat wird unter ständigem Rühren eine
15 Lösung von 2,09 g (11,9 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchloride in 3
cm³ Wasser bei Raumtemperatur gegeben. Das Wasser wird unter
vermindertem Druck abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter
vermindertem Druck von 120 Pa und einer Badtemperatur von 60 °C für 1
Stunde getrocknet. Anschließend werden 10 cm³ Isopropylalkohol zum
Rückstand gegeben, ein weißer Niederschlag abfiltriert und zwei Mal mit 5
20 cm³ Isopropylalkohol gewaschen. Der Isopropylalkohol wird unter
vermindertem Druck abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter
vermindertem Druck von 1,4 Pa und einer Badtemperatur von 80 °C für 1,5
Stunde getrocknet.

Es werden 2.56 g einer öliger Flüssigkeit von Di(1-Ethyl-3-
25 methylimidazolium)pentafluoroethylphosphonat erhalten. Die Ausbeute
beträgt 85,0 %, bezogen auf die eingesetzte
Pentafluoroethylphosphonsäure.

Di(1-Ethyl-3-methylimidazolium)pentafluoroethylphosphonat wird mittels
19F, 31P und 1H-NMR-Spektroskopie charakterisiert:

30

^{19}F NMR spectrum, ppm :

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: CCl_3F):

-79,68 s (CF_3) ; -123,22 d (CF_2) ; $J_{\text{P,F}}^2 = 57.9$ Hz .

5 ^1H NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: TMS):

1,38 t (3H, CH_3) ; 3,94 s (3H, CH_3) ; 4,29 q (2H, CH_2) ; 7.70 s (1H) ; 7.75 s (1H) ; 10.82 s (1H) ; $J_{\text{H,H}}^3 = 7.2$ Hz.

10 ^{31}P NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: 85 % H_3PO_4):

-1.28 t ; $J_{\text{P,F}}^2 = 57.4$ Hz.

Beispiel 19:

15

Eine Lösung 2,4 g (12,0 mmol) von gemäß Beispiel 15 hergestellten Pentafluorethylphosphonsäure in 13 cm^3 Wasser wird mit 14,86 g von ca. 40-Gew.% wässrigen Tetrabutylphosphoniumhydroxid durch langsame Zugabe bei Raumtemperatur unter Rühren neutralisiert (pH = 7). Das Wasser wird unter vermindertem Druck abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck von 1,4 Pa und einer Badtemperatur von 70°C für 2 Stunde getrocknet.

20

Es werden 7.95 g einer hochviskosen Flüssigkeit erhalten die langsam als weißer Feststoff Bis(tetrabutylphosphonium)pentafluoroethyl-phosphonat kristallisiert. Die Ausbeute beträgt 92,4 % , bezogen auf die eingesetzte Pentafluorethylphosphonsäure. Der Schmelzpunkt beträgt $76-79^\circ\text{C}$. Bis(tetrabutylphosphonium)pentafluoroethylphosphonat, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+]_2\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})\text{O}_2^{2-}$, wird mittels ^{19}F , ^{31}P und ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert:

25

30

^{19}F NMR spectrum, ppm :

(Lösungsmittel: Acetonitril-D₃ ; Referenz: CCl₃F):

-79,39 s (CF₃) ; -121,98 d (CF₂) ; $J^2_{P,F} = 54,2$ Hz.

¹H NMR spectrum, ppm:

5 (Lösungsmittel: Acetonitril-D₃ ; Referenz: TMS):

0,93 t (12H, 4CH₃) ; 1,45 m (16H, 8CH₂) ; 2,37 m (8H, 4CH₂) ; $J^3_{H,H} = 7.1$ Hz.

³¹P NMR spectrum, ppm:

10 (Lösungsmittel: Acetonitril-D₃ ; Referenz: 85 % H₃PO₄):

-1.84 t (1P) ; 32,73 m (2P); $J^2_{P,F} = 54.6$ Hz.

15

20

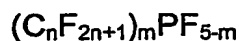
25

30

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen, Bis(perfluoralkyl)phosphinaten und Perfluoralkylphosphonaten
5 umfassend zumindest die Behandlung wenigstens eines Perfluoralkylphosphorans mit wenigstens einer Base und gegebenenfalls einer Säure in einem geeigneten Reaktionsmedium.
2. Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen gemäß
10 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Perfluoralkylphosphoran mit wenigstens einer Base (a) oder einer metallorganischen Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinaten und Perfluoralkylphosphonaten gemäß Anspruch 1, dadurch
15 gekennzeichnet, daß wenigstens ein Perfluoralkylphosphoran mit wenigstens einer anorganischen Base (b) in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt wird, die neben den Monohydro-
20 Perfluoralkanen entstehenden Bis(perfluoralkyl)phosphinate und Perfluoralkylphosphonate direkt oder nach Isolierung durch Umsalzung oder anschließende Behandlung mit einer Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, in die entsprechenden Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren und Perfluoralkylphosphonsäuren überführt werden und durch
25 anschließende Neutralisation, vorzugsweise mit organischen Basen (c), die Salze gewonnen werden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Perfluoralkylphosphoran eine Verbindung der allgemeinen Formel I

30



eingesetzt wird, worin $1 \leq n \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq n \leq 4$, und m jeweils gleich 1, 2 oder 3 bedeutet.

5

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Perfluoralkylphosphoran ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran, Difluortris(n-heptafluorpropyl)phosphoran und Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

10

6. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Base (a) oder (c) wenigstens eine organische Base eingesetzt wird.

15

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische(n) Base(n) ausgewählt ist/sind aus der Gruppe bestehend aus Alkylammoniumhydroxiden, Arylammoniumhydroxiden, Alkylarylammoniumhydroxiden, Alkylphosphoniumhydroxiden, Arylphosphoniumhydroxiden, Alkylarylphosphoniumhydroxiden, Alkylaminen, Arylaminen, Alkylarylaminen, Alkylphosphine, Arylphosphine und Alkylarylphosphine.

20

8. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine anorganische Base (a) oder (b) eingesetzt wird.

25

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische(n) Base(n) ausgewählt ist/sind aus der Gruppe der Alkalimetallhydroxiden und Erdalkalimetallhydroxide.

30

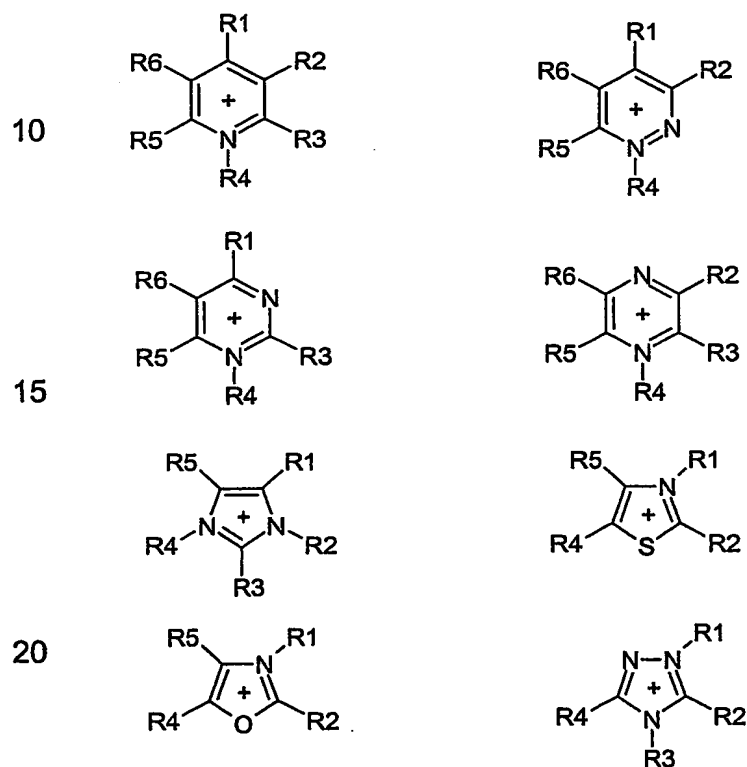
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetallhydroxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lithiumhydroxid, Lithiumhydroxid-monohydrat, Natriumhydroxid und

Kaliumhydroxid.

- 5 11. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Erdalkalimetallhydroxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bariumhydroxid, Bariumhydroxid-octahydrat und Calciumhydroxid.
- 10 12. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganischen Verbindungen ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Metallalkyloxiden, vorzugsweise Alkalimetallalkoxiden, Metallaryloxiden, Metallalkylthiooxiden, Metallarylthiooxiden, Alkylmetallen, Arylmetallen und Grignard-Reagenzien.
- 15 13. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsmedium Wasser, gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln ist.
- 20 14. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktionsmedium ein oder mehrere organische Lösungsmittel zum Einsatz kommen.
- 25 15. Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Ethern, Acylamiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Nitrilen und Kohlenwasserstoffen.
- 30 16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol ein bis vier Kohlenstoffatome im Alkylteil aufweist, vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, iso-Propanol und Mischungen aus wenigstens zwei dieser Alkohole.
17. Perfluoralkylphosphonate und Bis(perfluoral)kylphosphinate ausgewählt aus der Gruppe der teil- und peralkylierten Ammonium-, Phosponium-,

Sulfonium-, Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-, Imidazolium-, Pyrazolium-, Thiazolium-, Oxazolium- und Triazoliumsalze-salze.

- 5 18. Perfluoralkylphosphonate und Bis(perfluoralkyl)phosphinate gemäß Anspruch 16, mit einem Kation ausgewählt aus der Gruppe



- 25 wobei R¹ bis R⁵ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- H,
 - Halogen, wobei die Halogene nicht direkt mit N verbunden werden,
 - Alkylrest (C₁ bis C₈) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N(C_nF_(2n+1-x)H_x)₂, O(C_nF_(2n+1-x)H_x), SO₂(C_nF_(2n+1-x)H_x),
 30 C_nF_(2n+1-x)H_x mit 1 < n < 6 und 0 < x ≤ 2n+1 substituiert sein kann.

19. Verwendung der Perfluoralkylphosphonate und
Bis(perfluoralkyl)phosphinate gemäß Anspruch 17 oder 18 als ionische
Flüssigkeiten.

5 20. Verwendung der Perfluoralkylphosphonate und
Bis(perfluoralkyl)phosphinate gemäß Anspruch 17 oder 18 als Phasen-
Transfer-Katalysator oder Tenside.

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/30 C07F9/38 C07C17/35 C07C19/08 C07C211/62
C07F9/54 C07D233/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | KOVALEVA T.V. ET AL.: "Perfluoroalkyl-phosphonic acids and their derivatives " JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., vol. 59, no. 11, 20 April 1990 (1990-04-20), pages 2245-2248, XP002246155 CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK., US the whole document | 1-16 |
| A | table 2 | 17,18 |
| X | PAVLENKO N.V. ET AL.: "Esters of bis(perfluoroalkyl)phosphinic acids" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., vol. 59, no. 3, - 20 August 1989 (1989-08-20) pages 474-476, XP002246156 CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK., US Verbindungen IX und X | 17,18 |
| | -/-- | |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 2003

Date of mailing of the international search report

21/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02744

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | <p>MAHMOOD T ET AL: "New perfluoroalkyl-phosphonic and bis(perfluoroalkyl) phosphinic acids and their precursors" INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, vol. 25, no. 18, 1986, pages 3128-3131, XP002221561 ISSN: 0020-1669 page 3129</p> | 1-16 |
| A | <p>GOSLING, K. ET AL: "Preparation and hydrolysis of tertiary alkyl (perfluoroalkyl)phosphines" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY 'SECTION! A: INORGANIC, PHYSICAL, THEORETICAL (1968), (8), 1909-14 , 1968, XP002246157 page 1914</p> | 1-16 |
| A | <p>HASZELDINE R.N.: "Reactions of fluorocarbon radicals. Part XII." JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY., 1953, pages 3761-3768, XP002246158 CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH., GB ISSN: 0368-1769 page 3766</p> | 1-16 |
| A | <p>BERGMAN E.: "Decarboxylation of perfluoroacid esters" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 23, no. 3, 1958, pages 476-477, XP002246159 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US ISSN: 0022-3263 cited in the application the whole document</p> | 1-16 |

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02744-

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F9/30 C07F9/38 C07C17/35 C07C19/08 C07C211/62
C07F9/54 C07D233/58

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F C07C C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Beitr. Anspruch Nr. |
|------------|--|---------------------|
| X | KOVALEVA T.V. ET AL.: "Perfluoroalkyl-phosphonic acids and their derivatives" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR, Bd. 59, Nr. 11, 20. April 1990 (1990-04-20), Seiten 2245-2248, XP002246155 CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK., US das ganze Dokument | 1-16 |
| A | Tabelle 2 | 17,18 |
| X | PAVLENKO N.V. ET AL.: "Esters of bis(perfluoroalkyl)phosphinic acids" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR, Bd. 59, Nr. 3, - 20. August 1989 (1989-08-20) Seiten 474-476, XP002246156 CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK., US Verbindungen IX und X | 17,18 |

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juli 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

BestTier, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | <p>MAHMOOD T ET AL: "New perfluoroalkyl-phosphonic and bis(perfluoroalkyl) phosphinic acids and their precursors" INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, Bd. 25, Nr. 18, 1986, Seiten 3128-3131, XP002221561 ISSN: 0020-1669 Seite 3129</p> | 1-16 |
| A | <p>GOSLING, K. ET AL: "Preparation and hydrolysis of tertiary alkyl (perfluoroalkyl)phosphines" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY 'SECTION! A: INORGANIC, PHYSICAL, THEORETICAL (1968), (8), 1909-14 , 1968, XP002246157 Seite 1914</p> | 1-16 |
| A | <p>HASZELDINE R.N.: "Reactions of fluorocarbon radicals. Part XII." JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY., 1953, Seiten 3761-3768, XP002246158 CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH., GB ISSN: 0368-1769 Seite 3766</p> | 1-16 |
| A | <p>BERGMAN E.: "Decarbethoxylation of perfluoroacid esters" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., Bd. 23, Nr. 3, 1958, Seiten 476-477, XP002246159 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US ISSN: 0022-3263 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> | 1-16 |